

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-083787

(43)Date of publication of application : 02.04.1993

(51)Int.Cl.

H04R 7/02

(21)Application number : 03-108670

(71)Applicant : FOSTER ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 12.04.1991

(72)Inventor : SANO TAKAHISA

(54) FLAME RETARDANT CONE PAPER**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain flame retardant cone paper suitable for mass production which has flame resistance and thermal resistance, has moisture resistance and water resistance and further, is equipped with high strength, high elastic modulus and high internal loss.

CONSTITUTION: This is flame retardant cone paper in which the short fiber of the aromatic group polyamide, imide type fiber, organic sulfur fiber, polybenzimidazole fiber, phenol fiber or other flame retardant general fiber (flame retardant fiber such as rayon, vinylon, polyethylene terephthalate, polypropylene) is made into the subject, the slurry obtained by agitating the fibril fiber of the aromatic polyamide fiber and the fiber-shaped binding material composed of the milled fiber and the ultra beating wood pulp is manufactured to sheets, and the press drying performed. This is the flame retardant paper in which to the above-mentioned flame retardant cone paper, in order to improve the characteristic, the solution such as the aromatic group polyamide, imide compound, and flame retardant resin is impregnated as the impregnant, or the coating is performed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3061886

[Date of registration] 28.04.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-83787

(43) 公開日 平成5年(1993)4月2日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 4 R 7/02	A	8421-5H		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願平3-108670	(71) 出願人	000112565 フオスター電機株式会社 東京都昭島市宮沢町512番地
(22) 出願日	平成3年(1991)4月12日	(72) 発明者	佐野 隆久 東京都昭島市宮沢町512番地 フオスター 電機株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 高山 道夫

(54) 【発明の名称】 難燃性コーン紙

(57) 【要約】

【目的】 難燃性と耐熱性を有し、耐湿度性と耐水性を持ち、さらに高強度、高弾性率、高内部損失を備えた量産向きの難燃性コーン紙を得る。

【構成】 芳香族ポリアミド、イミド系繊維、有機含硫黄繊維、ポリベンツイミダゾール繊維、フェノール繊維、或いは他の難燃化汎用繊維（レイヨン、ビニロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン等の難燃化繊維）の短繊維を主体とし、芳香族ポリアミド繊維のフィブリル化繊維やミルド繊維と超叩解木材パルプからなる繊維状結合材とを撈拌して得られるスラリーを抄造し、プレス乾燥した難燃性コーン紙。また、上記の難燃性コーン紙に、特性改善のために芳香族ポリアミド、イミド化合物、有機金属高分子化合物、無機化合物、難燃性樹脂等の溶液を含浸材として含浸させ、またはコーティングした難燃性コーン紙。

(2)

特開平5-83787

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 難燃性と耐熱性を有する芳香族ポリアミド、イミド系繊維、有機含硫黄繊維、ポリベンツイミダゾール繊維、フェノール繊維或いは他の難燃化汎用繊維の短繊維類を主体繊維とし、これに繊維状結合材としての芳香族ポリアミド繊維を微細にフィブリル化したパルプ状のフィブリット繊維、或いは機械的に粉碎したミルド繊維と木材パルプを超叩解した超叩解木材パルプ等の結合繊維を添加して抄造した、難燃性と耐熱性を有し、耐湿度性と耐水性を持ち、更に、高強度、高弾性率、高内部損失を有することを特徴とする難燃性コーン紙。

【請求項2】 請求項1記載の難燃性コーン紙に難燃性及び耐熱性がある芳香族ポリアミド、イミド化合物、有機金属高分子化合物、無機化合物、難燃性樹脂等の溶液を含浸剤として含浸させ、コーティングして更に高度な難燃性、耐熱性、耐水性、耐湿度性等の諸特性を向上させて、高強度、高弾性率、高内部損失を持たせた難燃性コーン紙とし、熱軟化点を有する繊維にあっては、その温度で熱プレスすることにより繊維紙の強度、弾性率を向上させたことを特徴とする難燃性コーン紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はスピーカの如き電気音響変換器の振動板に用いられるコーン紙であって、特に難燃性を持たせた難燃性コーン紙に関する。

【0002】

【従来の技術】 可燃性の高いセルロース繊維紙を難燃化させるには、成紙とした後にセルロース系繊維に少量で効果的であると言われている無機系リン酸塩の難燃剤溶液を含浸する方法が最も一般的である。しかし、この処理方法ではサイズ紙や密度の高い紙、或いは乾燥にプレスドライ方式を採用しているコーン紙等は難燃剤を含む含浸液が容易に浸透せず、自己消火性を維持することは非常に難しい。

【0003】 プレスドライ法で高温乾燥しているコーン紙はハニカム構造体に近似している為、その成紙の密度は内部に比較して表面が非常に高く、難燃剤溶液を含浸しても表面しか浸透せず、内部まで均一に含浸されない。それ故、紙層内に火種が残り完全に自己消火性にならない。またサイズが施されていればなおさら難燃剤を含む含浸液は容易に浸透しない。一般にセルロース繊維紙の難燃化に最適と言われる無機系リン酸塩化合物を含浸した紙は、脆く、強度も低く伸び少なくタフネスな性質は持たず、コーン紙にした場合、強制的に繰り返し受ける振動で破壊に至ることもある。無機リン酸塩が含浸された紙は高温多湿の環境に置かれると一部が加水分解を受け、遊離リン酸を放出して短い時間で腐食が発生したり、スピーカにとって大切なボイスコイルの銅細線を腐食させることも起こり、致命的欠陥とされる断線に至る場合もある。

2

【0004】 スピーカ用に使用されるコーン紙は、一般の用紙、新聞紙、段ボール原紙と相違して剛度ステイネスを重んじるため重量が重く、(100g/m²以上)、低叩解度(500cc以上 CSF=タナダ標準濾水度)で密度が低い(0.5g/m³以下)、そのため剛直で、表面は粗雑であり、印刷などに適さず、紙類の中でも特異な存在である。特にコーン部とエッジ部が同一木材パルプで、しかも同一低叩解度の材料で漉き分けられているフィツクストコーン(Fixed Cone)紙では、エッジ部とコーン部ではその重量、密度等が大きく相違する。代表的なフィツクストコーン紙(口径80~160mm)ではエッジ部の重量(坪量:20~50g/m²)がフリーコーン(Free Cone)紙に相当するコーン部の重量(坪量:120~160g/m²)と比較して、極度に軽く、密度が低い為その強度は弱いのが常である。この様な強度がないエッジ部に無機系のリン酸塩難燃剤の様な固形物が含浸されれば、更に脆く、強度が低下し、タフネス性(強度Kg/m²×伸び%)がなく、強制的に繰り返し応力が掛かると、即ち強制振動を受けると簡単に破壊する。

【0005】 前述の如く、エッジ部は最低共振周波数F₀を低くするため重量が軽いことと叩解度が低いことにより、抄紙時の脱水圧が掛からず含水率も低くなり、密度が極度に低下する。それ故、空気との接触面積もコーン部に比較して多く、多量の無機系リン酸塩難燃剤を含浸しても含浸率が低くなり難燃化は困難であった。これらの理由により難燃化されたフィツクストコーン紙は未だ現存しない。

【0006】 可燃性のセルロース繊維紙を難燃剤で浸透し易く処理しても、セルロース繊維素はフロッキング性が強いので密度のバラツキが大きく、確実に均一な難燃性を有する紙にすることは非常に難しく、品質保証面から考えても非常に無理である。それよりも難燃性を有する繊維を使用して紙状マトリックスとなした方が信頼度は高い。これらの理由から製紙用難燃剤としてリン酸塩化合物を供給していた日産化学工業(商品名:ゴークット)、住友化学工業(商品名:スミセーフ)等は何れも製品の発売を中止している。

【0007】 また、難燃化されたセルロース繊維紙に耐熱性を要求してもセルロース繊維の性能の範囲を出ず、短時間でも180℃前後の耐久性しかない。従って、難燃性と耐熱性を合わせ持つコーン紙は、使用する繊維素材からしてその性質を初めから具備する必要がある。この様な性質を持つ繊維として高弾性繊維の炭素繊維、ガラス繊維等を木材パルプに混抄して作られたコーン紙もあったが、何れも紙の強度低下を考慮して部分的に添加されるのみで、5~10%前後の混抄率に過ぎず、難燃性の維持は難しく、耐熱性に至っては不可能に近いのが現状である。また、繊維間相互の摩擦抵抗から発揚するスピーカ用コーン紙にとって大切な内部損失の獲得も難しい。

(3)

特開平5-83787

3

【0008】セルロース繊維紙に無機系のリン酸塩化合物を含浸させての難燃化は、機械的強度の劣化、微の発生、金属への腐食等の問題点がある。一方難燃性繊維を使用して繊維紙とした場合は強度を如何にして発揚させるかと言うことが大きな課題となる。以下に難燃性繊維紙の機械的強度を上げる方法について記す。

【0009】紙状マトリックスの力学的強度はネットワークを構成する繊維の単繊維強度と、繊維間接触面積（繊維間接着強度）の総和で決まる。理論的には繊維強度が高く、繊維間接着強度も高い繊維素材があれば理想であるが、両方ともに満足するものはない。セルロース繊維は合成無機、有機繊維より繊維強度は劣るが繊維間接着強度は高い。従って、カーボン繊維並の強度に木材パルプ程の接着強度を兼ね備えた繊維素材があれば優れた機械的強度を持つ耐熱紙と成り得る。単繊維強度が強くと、切断面がなければ、即ち繊維の長さが長ければ強く、接触面積が多くなると、密度が高くなれば強い紙状マトリックスとなる。従って、強い紙状マトリックスを得るには抄造可能な限りまでカット繊維の繊維長を長くし、比表面積が大きいフィブリル化繊維物質や、或いはミルド状の短い繊維を配合してでも繊維間接触面積を増やして密度を上げ、水の表面張力を働かせてウエツブ（Web = 繊維と水の複合体）強度を上げ、乾燥強度をも強くさせることである。

【0010】実際にはセルロース繊維以外の化学繊維では、繊維長が長いと紙状マトリックスの密度は低下するので、これら繊維の間隙にフィブリル化繊維、或いは繊維を機械的に粉砕して微細化したミルド繊維を充填して、密度を上げる方法が採られる。この他に樹脂エマルジョン、ゴムラテックス等の接着性物質を添加して接着する方法もある。紙状マトリックス内部損失（ $\tan \delta$ ）は繊維間接触面積に比例して大きくなり、使用している繊維の化学構造や、結晶間のズリ速度（周波数）等にも影響され、音質的には常温で0.02以上必要である。セルロース系木材パルプでネットワークを構成する紙は、繊維表面に極性の強い水酸基（-OH）を有し、接触時に繊維間に強い水素結合を形成し、更に強いネットワークを形成する。ネットワークの強度を上げる効率の良いあげ方は、高い強度を持つ繊維や接着性能のみを持つ添加剤よりは繊維形状と接着機能を併せ持つ、繊維状結合材が有利なことは、上記理論から明白なことである。

【0011】芳香族ポリアミド、イミド系繊維、ポリベンツイミダゾール繊維、有機含硫黄繊維、フェノール繊維或いは他の難燃化汎用繊維（レイヨン、ビニロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン等の難燃化繊維）を繊維長0.5～10.0mmにカットして、これを水中で分散させてスラリー状にして抄造しても、決して強い紙は得られず、単独では実用上の成紙とはならない。これは木材パルプと比較して、比表面積が0.24m²/g以下と少なく、その表面に極性の強い水酸基

4

を持たず、水素結合が成立しないからである。

【0012】従って、成紙とするには繊維間をより強く結合させる結合剤が必要である。一般的には、この様な比表面積の少ない合成繊維で紙状物質（不織布も含む）を抄造する時に、繊維状結合材として広く使用されているのが水酸基を多く含む熱水再活性型ポリビニールアルコール繊維（この場合は酸化度の低いポパール繊維）で、これを2～3mmに切断したカット繊維を合成繊維に加えて繊維状結合材とする。

10 【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、水酸基を多く含む熱水再活性型ポリビニールアルコール繊維を2～3mmに切断したカット繊維を合成繊維に加えて繊維状結合材として多く使用されているが、抄紙後の乾燥方法にプレスドライ方式を採用しているコーン紙乾燥工程では抄紙後の含水率や乾燥温度によっては金型に対する汚染性が強く、また最適強度の発揚条件がウエツブの含水率とプレス乾燥温度（金型温度）の条件で決まり、その範囲も非常に狭く、管理が現状のコーン紙生産管理より難しく、量産性は困難である。

【0014】本発明はこのような点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、難燃性と耐熱性を有し、耐湿度性と耐水性を持ち、更に、高強度、高弾性率、高内部損失を有し、量産性に優れた難燃性コーン紙を提供することにある。

20 【0015】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明の難燃性コーン紙は、難燃性と耐熱性を有する芳香族ポリアミド、イミド系繊維、有機含硫黄繊維、ポリベンツイミダゾール繊維、フェノール繊維或いは他の難燃化汎用繊維の短繊維類を主体繊維とし、これに繊維状結合材としての芳香族ポリアミド繊維を微細にフィブリル化したパルプ状のフィブリット繊維、或いは機械的に粉砕したミルド繊維と木材パルプを超叩解した超叩解木材パルプ等の結合繊維を添加して抄造した、難燃性と耐熱性を有し、耐湿度性と耐水性を持ち、更に、高強度、高弾性率、高内部損失を有することに特徴を有している。

【0016】また、上記目的を達成するために本発明の難燃性コーン紙は、上記難燃性コーン紙に難燃性及び耐熱性がある芳香族ポリアミド、イミド化合物、有機金属高分子化合物、無機化合物、難燃性樹脂等の溶液を含浸剤として含浸させ、コーティングして更に高度な難燃性、耐熱性、耐水性、耐湿度性等の諸特性を向上させて、高強度、高弾性率、高内部損失を持たせた難燃性コーン紙とし、熱軟化点を有する繊維にあっては、その温度で熱プレスすることにより繊維紙の強度、弾性率を向上させたことに特徴を有している。

40 【0017】

【作用】高弾性率、高強度、耐熱性、限界酸素指数の高

(4)

特開平5-83787

5

い難燃性等の物理化学性質に優れている芳香族ポリアミド、イミド系繊維、ポリベンツイミダゾール繊維、有機含硫黄繊維、フェノール繊維或いは難燃化汎用繊維（レイオン、ビニロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン等の難燃化繊維）を抄造可能な繊維長0.5～7.0mmにカットし、これに繊維接触面積の増大と繊維間充填率の向上の為に、フィブリル化繊維やミルド繊維を加えて、密度を上げてウエツプ強度を上昇させ、更に繊維間接着強度を上げる為に繊維状結合材である超叩解木材パルプを0.5～30%添加することにより、強いウエツプ強度と乾燥強度を実現し、重量（坪量g/m²）が軽くて強い強度を持つ繊維紙を得ることができ

【0018】特に芳香族ポリアミド繊維でもメタ系の繊維はバラ系の繊維に比較して弾性率は低く、伸びが大きいのでしなやかであり、ウエツプ形成性（コンソリデーション性）が良く、カット繊維とフィブリル化繊維（フィブリット繊維）とを組み合わせると薄くて強い繊維紙が抄造できる。メタ系繊維の強度は強く、伸びが大きいので成紙としても、その繊維性質は繊維紙にも反映されてしなやかとなりタフネスな紙となる。前記のようにエツジ部の薄いフィツクスドコーン紙（Fixed Cone）も抄造可能となり、薄くて強く、伸びのあるエツジ部となり、繰返し応力にも耐え、耐入力性が増す。特に伸びは木材パルプ紙の1%より大きく約4%以上ある。このような性質はセルロース繊維を難燃剤に含浸したものは得られ難い。

【0019】

【実施例】繊維紙の繊維間接着強度や弾性率を更に向上させる為に、次の様な方法もとられる。

1. 繊維紙を難燃性と接着性を併せもつ、有機芳香族ポリアミド、イミド化合物、有機金属高分子化合物、無機

6

化合物（珪酸塩化合物）、難燃性樹脂（難燃剤）等の溶液で含浸或いはコーティングする。これによって耐熱性、難燃性、耐水性、耐湿度性等の諸特性も同時に向上する。

2. 難燃化繊維であっても軟化点を有する繊維もあり、例えばメタ系芳香族ポリアミド繊維紙またはこの繊維を一部含む繊維紙は、繊維自体に350～400℃前後に軟化点があるので、この温度でプレス圧着すると密度が向上して繊維紙強度は高くなる。ポリエチレンテレフタレート繊維は220℃、ポリプロピレン繊維は160℃等に軟化点がある。

3. メタ系芳香族ポリアミド繊維紙は、繊維自体が強極性有機溶剤（ジメチルホルムアミド＝DMF、テトラヒドロフラン＝THF、ジメチルアセトアミド＝DMAc）によって膨潤し、可塑性するので、この溶剤を含浸して、揮発しない内に熱プレスすると繊維間接触面積が増大し、強度は一段と向上する。

【0020】次に本発明で使用された繊維素材や含浸剤について説明する。（）内は限界酸素指数（LOI=Limit d Oxygen Index）で製造会社のカタログ値である。尚、セルロース繊維のLOIは16～18であり難燃性、即ち自己消火性と言われる数値（UL94規格V=0以上）は25以上である。従って、LOI 25以上の繊維を使用して繊維紙を抄紙すれば難燃性繊維紙になりうる。

【0021】カット繊維

長繊維の繊維束（糸）を集束剤で固定し、回転刃で1～7mmに切断する。これを化繊紙の基本的繊維とする。一般に集束剤にはポリビニールアルコール（PVA）が使用されているので、抄紙に際しては水との濡れを良くする為に界面活性剤、消泡剤等を添加する。

【0022】

（限界酸素指数／軟化点℃）

製造会社及び商品名

繊維名	
a. 芳香族ポリアミド繊維	バラ系 : Dupont 東レ Kevlar 「ケブラー29, 49, 149」 (29) : 住友化学 「トワロン」 (29)
	メタ系 : Dupont 東レ 「ノーメックス」 (31) 帝人 「コーネックス」 (33/350) ユニチカ 「アビエール」 (33/350)
b. 芳香族ポリエーテルアミド繊維	: 帝人 「テクノーラ」 (25)
c. 芳香族ポリエーテルイミド繊維	: 帝人 「PEI」 (47/340)
d. ポリベンツイミダゾール繊維	: 帝人 「テンジンPBI」 (42)
e. 芳香族ポリアミドイミド繊維	: ローヌブーラン 「ケルメル」 (32)
f. ホリパラフェニレンベンツビスチアゾール繊維	: USA Air Force ()
g. ポリエーテルサルフォン繊維	: ()
h. ポリフェニレンサルフォン繊維	: 帝人 「PPS」 (35/285)
i. フェノール繊維	: 群衆化学 「カキノール」 (31)
j. ポリエーテルエーテルケトン繊維	: 帝人 「PEEK」 (35/335)
k. 芳香族ポリイミド繊維	: 宇部興産 「 」 ()

(5)

特開平5-83787

7

8

- l. 難燃化レイヨン繊維 : 大和紡「難燃レイヨン」(32)
 m. 難燃化ビニロン繊維 : クラレ「PBX」(35)
 n. 難燃化ポリエチレンテレフタレート繊維 : 帝人「難燃化テトロン」(32/220)
 o. 難燃化ポリプロピレン繊維 : チツソ「チツソポリプロ」(30/160)

窒素、硫黄等を含む繊維は耐熱性、難燃性であるが、従来からある汎用繊維に難燃剤を混練りして難燃化した繊維も多く存在する。何れも製紙用としては一般的でない。

【0023】ミルド状繊維とファイブリル化繊維

ミルド繊維は長繊維、短繊維、カット繊維等の繊維端材や織物の端材を機械的に粉砕し、粉末状(ミルド状)に微細にする。繊維紙を抄造する時にカット繊維1~7mmのみでは含水率が低く繊維間に水の表面張力が働かずウエツプ強度は低い。その為抄紙網より転写も出来ない。ミルド繊維やファイブリル化繊維はカット繊維の充填剤として添加し、ウエツプの密度と含水率を上げて繊維間に水の表面張力を働かせてウエツプ強度を上げる。その割合はカット繊維に対して20~50%であり、これ以上多いと強度低下を起こす。当然ウエツプ強度は乾燥強度にも影響し、向上する。

【0024】ファイブリル化繊維は、繊維素材を有機溶剤に溶解させ、これを非溶媒中に高速ジェット噴射すると、微細にファイブリル化され、比表面積を拡大させることができる。非溶媒の種類によって比表面積をさらに拡大できる。この方法はDupont社の「ノーメックス」によって開発されたもので、「Fibril」と言う商品名で市販され、以降ファイブリット繊維と呼ばれている。これを前記ミルド繊維と同様な方法で使用し、繊維紙の密度を高めることが出来る。ミルド繊維と比較して比表面積が大きいので繊維紙の強度の向上に効果的である。

【0025】

a. 芳香族ポリアミド系ミルド繊維

製造会社	商品名
Dupont 東レ Kevlar	「ケブラーバルブ」
帝人	「テクノールバルブ」

b. ファイブリル化繊維(ファイブリット化繊維)

製造会社	商品名
帝人	「コーネックスバルブ」
ユニチカ	「アビエールバルブ」
Dupont	「Fibril 101, 102」

【0026】超叩解木材バルブ

化合物名	製造会社及び商品名
1. 芳香族ポリアミド化合物	ユニチカ「アビエールワニス」
2. 芳香族ポリイミド化合物	東レ「トレニーズ」、Dupont「パイル」、三菱ガス化学「BTレジン」
3. 芳香族ポリアミドイミド化合物	日立化成「HI-400」、住友電工「スミサーム」、アムコ「アムコAI-10」
4. 芳香族ポリエステルイミド化合物	住友電工「スミサームF-555」、大日精化「テレベック」
5. 芳香族ポリエステルアミドイミド化合物	ウエスティングハウス「オメガ」

湿潤状態(Wet)の木材バルブを、径が相違する2つのシリンダーの間に高い圧力で押し込み、互いに回転させて叩解し、更に数回この工程を繰り返すと、繊維軸に沿ってサブミクロンまで超叩解されその比表面積は200m²/gにも達する。この大きい比表面積(10.0m²/g以上)を持った超叩解木材バルブを合成繊維の短繊維類(カット繊維、ミルド繊維、ファイブリル化繊維)に添加すると、繊維状結合材として働き、高い強度を持つウエツプを形成し、繊維紙の強度の向上になる。また比表面積が大きいことから、水中にあっては分散剤の働きもし、密度の高い無機繊維類や浮力の少ない繊維の沈降防止に役立つ。

【0027】耐熱性、難燃性含浸剤としては、下記の難燃性と耐熱性を有する樹脂、化合物を各々の溶剤に溶解して、コーン紙を含浸、コーティングすることにより、耐熱性、難燃性及び耐水性、耐湿度性等の諸性質を高性能に改善できる。

【0028】a. 芳香族ポリアミド、イミド化合物
 プレス乾燥後のコーン紙を下記の樹脂溶液に含浸し、ポリアミック酸型をする化合物は高温で硬化を行う。代表的な品名と製造会社を記す。何れも難燃性を有し、耐熱性はポリイミド系が最も高く、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエステルイミドの順になる。

【0029】

(6)

特開平5-83787

9

10

6. 芳香族ポリヒダトイン化合物 住友バイエル「レジサームPH-10」
7. 芳香族ベンゾイミダゾール化合物
8. 芳香族ポリベンゾチアゾール化合物
9. 芳香族ポリピロメリット酸イミド化合物
10. シリコンポリイミド化合物 信越化学「JKR-651」
11. ポリパラバン酸化合物 東燃「ソルラック」

【0030】b. 有機金属高分子化合物 *ラミックス化（金属酸化物）されて、耐熱性と難燃性を与える。
 有機金属化合物は主鎖結合に珪素が入り、これに炭素、窒素、チタン、ホウ素元素が結合された構造物で、高温になる则有機物質はなくなり、金属成分が多くなりセ*10

【0031】

- | 化合物名 | 主鎖構造 | 製造会社及び商品名 |
|---|-------------------------|---------------------------|
| 1. 有機珪素化合物 | | |
| a. ポリシラン | -Si-Si- | シリコンオイル、シリコンゴム、シリコンワニス 各社 |
| b. ポリカルボシラン | -Si-C- | 日本カーボン「ニカロコート」 |
| c. 金属アルコキッド化合物類 $M(OR)_n$ 、 $M=Ti, Si, Zr, Zn, R=-C_6H_5, H_2, H_{2n+1}$
$Si-(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti-(OC_2H_5)_4$ 等のRとCの少ない化合物は空气中で加水分解して、非晶質のセラミックス SiO_2 、 TiO_2 になり、耐熱性は400°C以上となる。日本合成ゴム、触媒化成、日本ソーダ | | |
| 2. 有機ホウ素、珪素化合物 | | |
| ボロシロキサン | -B-O-Si- | 昭和電線電覧「ボロシロキサン」 |
| 3. 有機チタン、珪素化合物 | | |
| ポリチタノカルボシラン | -Ti-Si-O-C- | 宇部興産「チタノコート」 |
| 4. 有機窒素、珪素化合物 | | |
| ポリシラザン | -N-Si(R)- | 東燃「ポリシラザン」 |
| 5. 有機アルミ、珪素化合物 | | |
| ポリアルミノキサン | -Al-O- | 住友化学 |
| 6. 有機フオスファゼン化合物 | | |
| | -N=P(OR) ₂ - | 出光石油化学、大日精化 |
| 7. オルガノソル | | |
| a. アルミナソル | | 各社 |
| b. シリカソル | | 各社 |

【0032】c. 無機化合物

珪酸塩化合物

ナトリウム、カリウム、リチウム塩、 $(Na, K, Li)_2SiO_3$ 一級試薬

特に珪酸リチウム塩 (Li_2SiO_3 、 $Li_2O/SiO_2 = 7.2 \sim 7.8$ モル比) は含浸後、乾燥したものは、再び水に溶解することはなく耐水性、耐湿度性が向上し、1000°Cまで加熱減量がない。

【0033】d. 難燃性樹脂 (難燃剤)

超叩解木材バルブに難燃性と耐熱性を与えたが、前記の芳香族ポリアミド、イミド系樹脂、有機金属高分子化合物、無機化合物 (珪酸塩化合物) 等の化合物に比較して耐熱性は若干劣る。

【0034】

1. フェノール樹脂及びその変性樹脂

レゾール型 住友ベークライト「PR-14170S」、昭和

ノブラック型 群栄化学

アクリル変性型 群栄化学レジトップ「PL-4962」

ウレタン変性型 大日本インキ化学

桐油変性型 群栄化学レジトップ「PL-4962」

2. 有機ハロゲン化合物

臭素化合物 デカブロモディフェニルオキシサイド (DBDO)、テトラディフェニルメタン (TBA)

塩素化合物 塩素化ポリプロ、塩素化ポリエチ、塩素化ゴム

塩素化リン化合物

3. リン化合物

無機リン化合物 ポリリン酸アンモニウム、リン酸アンモニウム

有機リン酸エステル化合物 トリクレジルフオスフェイト、テトラキスヒドロキシフオスフオニウム塩類 (セルロース反応型) ヒドロキシルフオスフオニウム塩化合物類 (セルロース反応型)

【0035】本発明のコーン紙は難燃性 (限界酸素指数 25以上)、耐熱性を有する芳香族ポリアミド、イミド系

(7)

特開平5-83787

11

繊維、ポリベンツイミダゾール繊維、有機含硫黄繊維、フェノール繊維或いは他の難燃化汎用繊維（レイヨン、ビニロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン繊維の難燃化繊維）等を0.5～10mm程度に切断した短繊維に、繊維状結合材として芳香族ポリアミド繊維の比表面積を増大させる為に、一度有機溶剤に溶解し、これを非溶剤中に一気にジェット噴射して製造したファイブリル化繊維（即ち、ファイブリット繊維、比表面積4.0 m²/g以上）と、木材パルプを機械的に超叩解して比表面積を10.0 m²/g以上に増大させた超叩解木材パルプ（マイクロファイバー）等の繊維状結合材を添加して、繊維間接触面積の増大を計りネットワークの強度を上昇させ、高強度で高伸度のタフネスな繊維紙コーン紙とする。これにより難燃性を有し、耐熱性があり、しかも耐湿度性と耐水性に優れ、更に比表面積の大きい繊維状結合材の添加することによる繊維間摩擦抵抗の顕著な増大によって、高い内部損失を有するコーン紙となすものである。

【0036】従来にあっては不可能なフィックスドコーン(Fixed Cone)紙も高強度でタフネス性がある為に可能である。更に必要あらば、耐熱性、難燃性、耐水性、耐湿度性等の諸性質を向上させる為に、芳香族ポリアミド、イミド化合物、有機金属高分子化合物、無機化合物（珪酸塩化合物）、難燃性有機化合物等の溶液に含浸することも出来る。

【0037】上記繊維類の表面は水との濡れ性が劣り、そのまま水中に投入しても水と馴染まず、水面に浮き出てしまったり、繊維表面に空気泡が付着し易い為に、攪拌が進行すると共に殆どの繊維は水面近くに集まってしまふ。これを防止する為に、界面活性剤、消泡剤を各100PPM程度添加して均一なスラリーとする。これを*

a. 上記の繊維素材としては次のものが用いられる。

メタ系芳香族ポリアミド繊維 短繊維 3mm×1.5De 80部 重量部

(帝人 コーネックス繊維 3mm×1.5De、

ユニチカ アビエール繊維 3mm×1.5De)

メタ系芳香族ポリアミド繊維 ファイブリル化繊維 20部

(帝人「コーネックスパルプ」ファイブリル化繊維

またはユニチカ「アビエールパルプ」ファイブリル化繊維)

超叩解木材パルプ（マイクロファイバー） 10部

b. 製紙用薬剤としては次のものが用いられる。

湿潤強度向上剤（エポキシポリアミド樹脂） 1.5部

サイズ（ダイマー酸エステル） 0.5部

アニオン系界面活性剤 100PPM

シリコーン系消泡剤 100PPM

中性 PH: 6.5

c. 得られる物性及び性能は次の通りである。

別紙の表1及び表2「1,2 難燃性コーン紙実施例-1,2物性及び性能 難燃性コーン紙-2」に示す。

d. 難燃性試験の結果

試験法 JIS D 1201「自動車内装有機材の難

12

*抄紙することによって均一な繊維紙となす。超叩解木材パルプの添加により低下した耐湿、耐水性を製紙用薬剤類で向上させている。

【0038】

1. 物性測定法

引張強度 : 引張試験機での破壊強度から算出

引張弾性率 : 引張試験機の応力歪曲線(SS-Curve)

の0.25%モジュラスより算出

内部損失 : 捻れ自由減衰型粘弾性試験機より測定

10 算出

JIS K-7213

耐熱性 : 400°C+2時間後の減量で評価

2. 難燃性試験方法

JIS D 1201「自動車内装有機資材の燃焼性試験法」による。

【0039】〔実施例1〕メタ系芳香族ポリアミド繊維のコーネックス（帝人繊維 繊維径1.5De）を3mmにカットし、繊維状結合材として同じメタ系芳香族ポリアミド繊維をファイブリル化した繊維を0.5～50%加え、更に、木材パルプを超叩解した超叩解木材パルプ（マイクロファイバー）を0.5～30%添加し、水で希釈して3%のスラリーとし、離解機で10分間攪拌して完全に離解する。これに湿潤時の強度低下防止に湿潤強度向上剤を製紙用薬剤と共に所定量加え、通常の抄紙機でコーン紙形状に抄造し、プレス乾燥してスピーカ用コーン紙とする。上記実施例で得られた振動板を金型温度350～400°Cに設定した型に入れ、圧力1～10Kg/mm²のプレス圧で成形するとメタ系芳香族繊維は軟化し、繊維間強度は向上して強い繊維紙になる。

【0040】

燃性試験法」による。

標線まで達せず、自己消火性である。

【0041】〔実施例2〕パラ系芳香族ポリアミド繊維 ケブラー29,49,149(Dupont東レ Kevlar)の短繊維（カット繊維長0.5～10.0mm、繊維径1.5De）と機械的に粉砕

(8)

特開平5-83787

13

したミルド繊維ケブラーパルプに繊維状結合材として、木材パルプを超叩解した超叩解木材パルプ（マイクロファイバー）を0.5～30%添加し、必要とあればメタ系芳香族ポリアミド繊維のフィブリル化繊維をも0.5～50%添加し、これに水を加えてパルプ濃度3%とし、離解機で均一なパルプスラリーとする。これに製紙*

a. 上記の繊維素材としては次のものが用いられる。

a-1

パラ系芳香族ポリアミド繊維	短繊維	ケブラー149	3mm×1.5De	40部
パラ系芳香族ポリアミド繊維	ミルド繊維	ケブラーパルプ		40部
メタ系芳香族ポリアミド繊維	フィブリル化繊維			20部
(帝人「コーネックスパルプ」フィブリル化繊維 またはユニチカ「アビエールパルプ」フィブリル化繊維)				
超叩解木材パルプ（マイクロファイバー）				10部

a-2

パラ系芳香族ポリアミド繊維	短繊維	ケブラー149	3mm×1.5De	80部
メタ系芳香族ポリアミド繊維	フィブリル化繊維			20部
(帝人「コーネックスパルプ」フィブリル化繊維 またはユニチカ「アビエールパルプ」フィブリル化繊維)				
超叩解木材パルプ（マイクロファイバー）				10部

a-3

パラ系芳香族ポリアミド繊維	短繊維	ケブラー149	3mm×1.5De	50部
パラ系芳香族ポリアミド繊維	ミルド繊維	ケブラーパルプ		50部
超叩解木材パルプ（マイクロファイバー）				10部

【0043】

b. 製紙用薬剤としては次のものが用いられる。

実施例1と同じ

c. 得られる物性及び性能は次の通りである。

実施例1と同じ

d. 難燃性試験の結果

試験法 JIS D 1201「自動車内装有機材の難燃性試験法」による。

標線まで達せず、自己消火性である。

【0044】〔実施例3〕ポリベンツイミダゾール繊維※

a. 上記の繊維素材としては次のものが用いられる。

ポリベンツイミダゾール繊維	短繊維	PBI	3mm×1.5De	80部
メタ系芳香族ポリアミド繊維	フィブリル化繊維			20部
(帝人「コーネックスパルプ」フィブリル化繊維 またはユニチカ「アビエールパルプ」フィブリル化繊維)				
超叩解木材パルプ（マイクロファイバー）				10部

b. 製紙用薬剤としては次のものが用いられる。

実施例1と同じ

c. 得られる物性及び性能は次の通りである。

実施例1と同じ

d. 難燃性試験の結果

試験法 JIS D 1201「自動車内装有機材の難燃性試験法」による。

標線まで達せず、自己消火性である。

【0046】〔実施例4〕パラ系芳香族ポリエーテルアミド繊維、テクノーラ（帝人）を3mmに切断した短繊維

14

*用薬剤を所定量添加し、通常の抄紙機で抄紙し、プレス乾燥してスピーカ用コーン紙とする。実施例1に比較して、単繊維強度や弾性率が優れている為に、更に、弾性率、剛度が向上し、難燃性と耐熱性に優れる。
【0042】

※（帝人 PBI繊維）を3mmにカットした短繊維に繊維状結合材としてメタ系芳香族繊維のフィブリル化繊維を0.5～50%加え、更に、木材パルプを超叩解した超叩解木材パルプ（マイクロファイバー）を0.5～30%添加し、これに所定の薬剤を加えてスラリーとし、通常の抄紙機で抄紙し、プレス乾燥してコーン紙とする。実施例1、2に比較して、難燃性がより高く、耐熱性もパラ、メタ系芳香族ポリアミド繊維紙より優れる。

【0045】

繊維（1.5De）及び、機械的に粉碎したミルド繊維（平均繊維長0.5～0.7mm）テクノーラパルプに繊維状結合材として、超叩解木材パルプ（マイクロファイバー）を0.5～30%添加し、必要あればメタ系芳香族ポリアミド繊維のフィブリル化繊維を0.5～50%加え、攪拌により均一なスラリーにし、これに製紙用薬剤を所定量添加して、通常の抄紙機で抄紙し、プレス乾燥した、難燃性及び耐熱性があり、耐湿度性、耐水性を備え、高強度、高弾性率で高内部損失を有する優れたスピーカ用コーン紙を得ることができる。

(9)

特開平5-83787

15

16

【0047】

a. 上記の繊維素材としては次のものが用いられる。

a-1

パラ系芳香族ポリエーテルアミド繊維 短繊維 テクノーラ 3mm×1.5De 40部

パラ系芳香族ポリエーテルアミド繊維 ミルド繊維 テクノーラバルブ 40部

メタ系芳香族ポリアミド繊維 フィブリル化繊維 20部

(帝人「コーネックスバルブ」フィブリル化繊維

またはユニチカ「アビエールバルブ」フィブリル化繊維)

超叩解木材バルブ (マイクロファイバー) 10部

a-2

パラ系芳香族ポリエーテルアミド繊維 短繊維 テクノーラ 3mm×1.5De 80部

メタ系芳香族ポリアミド繊維 フィブリル化繊維 20部

(帝人「コーネックスバルブ」フィブリル化繊維

またはユニチカ「アビエールバルブ」フィブリル化繊維)

超叩解木材バルブ (マイクロファイバー) 10部

a-3

パラ系芳香族ポリエーテルアミド繊維 短繊維 テクノーラ 3mm×1.5De 50部

パラ系芳香族ポリエーテルアミド繊維 ミルド繊維 テクノーラバルブ 50部

超叩解木材バルブ (マイクロファイバー) 10部

【0048】 b. 製紙用薬剤としては次のものが用いられ 20* 維PEI (帝人) を3mmに切断した短繊維 (1.5De) に繊維状結合材として、メタ系芳香族ポリアミド繊維の

る。

実施例1と同じ

c. 得られる物性及び性能は次の通りである。

実施例1と同じ

d. 難燃性試験の結果

試験法 JIS D 1201「自動車内装有機材の難燃性試験法」による。

標線まで達せず、自己消火性である。

フィブリル化繊維を0.5~50%加え、更に、超叩解木材バルブ (マイクロファイバー) を0.5~30%添加し、攪拌により均一なスラリーにし、これに製紙用薬剤を所定量添加して、通常の抄紙機で抄紙し、プレス乾燥した、難燃性で耐熱性があり、耐湿度性、耐水性を備え、高強度、高弾性率で高内部損失を有する優れたスピーカ用コーン紙を得ることができる。

【0049】 (実施例5) 芳香族ポリエーテルイミド繊維* 【0050】

a. 上記の繊維素材としては次のものが用いられる。

芳香族ポリエーテルイミド繊維 短繊維 PEI 3mm×1.5De 80部

メタ系芳香族ポリアミド繊維 フィブリル化繊維 20部

(帝人「コーネックスバルブ」フィブリル化繊維

またはユニチカ「アビエールバルブ」フィブリル化繊維)

超叩解木材バルブ (マイクロファイバー) 10部

b. 製紙用薬剤としては次のものが用いられる。

実施例1と同じ

c. 得られる物性及び性能は次の通りである。

実施例1と同じ

d. 難燃性試験の結果

試験法 JIS D 1201「自動車内装有機材の難燃性試験法」による。

標線まで達せず、自己消火性である。

維状結合材として、メタ系芳香族ポリアミド繊維のフィブリル化繊維を0.5~50%加え、更に、超叩解木材バルブ (マイクロファイバー) を0.5~30%添加し、攪拌により均一なスラリーにし、これに製紙用薬剤を所定量添加して、通常の抄紙機で抄紙し、プレス乾燥した、難燃性で耐熱性があり、耐湿度性、耐水性を備え、高強度、高弾性率で高内部損失を有する優れたスピーカ用コーン紙を得ることができる。

【0051】 (実施例6) フェノール繊維カイノール 【0052】

(群栄化学) を3mmに切断した短繊維 (1.5De) に繊

a. 上記の繊維素材としては次のものが用いられる。

フェノール繊維 短繊維 カイノール 3mm×1.5De 80部

メタ系芳香族ポリアミド繊維 フィブリル化繊維 20部

(帝人「コーネックスバルブ」フィブリル化繊維

またはユニチカ「アビエールバルブ」フィブリル化繊維)

(10)

特開平5-83787

17

18

超叩解木材パルプ（マイクロファイバー）

10部

b. 製紙用薬剤としては次のものが用いられる。

実施例1と同じ

c. 得られる物性及び性能は次の通りである。

実施例1と同じ

d. 難燃性試験の結果

試験法 JIS D 1201「自動車内装有機材の難燃性試験法」による。

標線まで達せず、自己消火性である。

【0053】〔実施例7〕有機含硫黄繊維ポリフェニレ 10

ンサルファイド繊維PPS（帝人）を3mmに切断した* 【0054】

a. 上記の繊維素材としては次のものが用いられる。

ポリフェニレンサルファイド繊維 短繊維 PPS繊維 3mm×2.0De 80部

メタ系芳香族ポリアミド繊維 フィブリル化繊維 20部

（帝人「コーネックスパルプ」フィブリル化繊維

またはユニチカ「アビエールパルプ」フィブリル化繊維）

超叩解木材パルプ（マイクロファイバー）

10部

b. 製紙用薬剤としては次のものが用いられる。

実施例1と同じ

c. 得られる物性及び性能は次の通りである。

実施例1と同じ

d. 難燃性試験の結果

試験法 JIS D 1201「自動車内装有機材の難燃性試験法」による。

標線まで達せず、自己消火性である。

【0055】〔実施例8〕難燃化汎用繊維である難燃化

レイヨン繊維、難燃化ビニロン主体繊維（高鹼化度繊維

の難燃化）、難燃化ポリエチレンテレフタレート（PET）

a. 上記の繊維素材としては次のものが用いられる。

a-1

難燃化レイヨン繊維 短繊維 3mm×1.5De 80部

大和紡 「難燃化レイヨン」

メタ系芳香族ポリアミド繊維 フィブリル化繊維 20部

（帝人「コーネックスパルプ」フィブリル化繊維

またはユニチカ「アビエールパルプ」フィブリル化繊維）

超叩解木材パルプ（マイクロファイバー） 10部

a-2

難燃化ビニロン繊維 短繊維 3mm×1.5De 80部

クラレ 「PBX」

メタ系芳香族ポリアミド繊維 フィブリル化繊維 20部

（帝人「コーネックスパルプ」フィブリル化繊維

またはユニチカ「アビエールパルプ」フィブリル化繊維）

超叩解木材パルプ（マイクロファイバー） 10部

a-3

難燃化PET繊維 短繊維 3mm×1.5De 80部

帝人（難燃化テトロン）

メタ系芳香族ポリアミド繊維 フィブリル化繊維 20部

（帝人「コーネックスパルプ」フィブリル化繊維

またはユニチカ「アビエールパルプ」フィブリル化繊維）

超叩解木材パルプ（マイクロファイバー） 10部

(11)

特開平5-83787

19

20

【0057】b. 製紙用薬剤としては次のものが用いられる。

実施例1と同じ

c. 得られる物性及び性能は次の通りである。

実施例1と同じ

d. 難燃性試験の結果

試験法 JIS D 1201「自動車内装有機材の難燃性試験法」による。

【0058】【実施例9】上記実施例1～8で得られたコーン紙に下記の溶液物質を含浸することにより、更に、各種の性能を上げることが出来る。

【0059】

1. 芳香族ポリアミド、イミド系化合物	難燃性	耐熱性	高強度	高弾性率
芳香族ポリアミド樹脂	"	"	"	"
芳香族ポリアミドイミド樹脂	"	"	"	"
芳香族ポリエステルイミド樹脂	"	"	"	"
芳香族ポリエステルアミドイミド樹脂	"	"	"	"
芳香族ポリイミド樹脂	"	"	"	"
芳香族ポリヒダトイン化合物	"	"	"	"
芳香族ベンゾイミダゾール化合物	"	"	"	"
芳香族ポリベンゾチアゾール化合物	"	"	"	"
芳香族ポリピロメリット酸イミド化合物	"	"	"	"
シリコーンイミド化合物	"	"	"	"
ポリパラバン酸化合物	"	"	"	"

【0060】

20

2. 有機金属高分子化合物	耐熱性	難燃性	高弾性率
有機珪素化合物	"	"	"
有機含ホウ、珪素化合物	"	"	"
有機含チタン、珪素化合物	"	"	"
有機含アルミノキサン化合物	"	"	"
有機フオスファゼン化合物	"	"	"
オルガノゾル アルミナゾル	"	"	"
シリカゾル	"	"	"

【0061】

3. 無機化合物	耐熱性	難燃性	高弾性率
珪酸アルカリ金属塩			
(ナトリウム、カリウム、リチウム塩)	"	"	"
ポリアルミノキサン	"	"	"
オルガノゾル アルミナゾル	"	"	"
オルガノゾル シリカゾル	"	"	"

特にリチウム珪酸塩は耐水性、耐候性に優れる。

【0062】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、芳香族ポリアミド、イミド系繊維、有機含硫黄繊維、ポリベンツイミダゾール繊維、フェノール繊維或いは他の難燃化汎用繊維の短繊維類を主体繊維として、芳香族ポリアミド繊維のファイブリル化繊維やミルド繊維と超叩解木材パルプを繊維状結合材として添加し、抄造し、プレス乾燥させてコーン紙としたので、高弾性率、高内部損失等の物性に優れ、かつ難燃性、耐熱性、耐湿度性、耐水性を有する量産性に優れた難燃性コーン紙を得ることが出来る。

【0063】更に、上記のものに、特性改善のために芳香族ポリアミド、イミド化合物、有機金属高分子化合物、無機化合物、難燃性樹脂化合物等の溶液を含浸させたので、高弾性率、高内部損失等の物性に優れ、かつ難燃性、耐熱性、耐湿度性、耐水性を有する量産性に優れた難燃性コーン紙を得ることができる。

【表1】

(12)

特開平5-83787

21

22

1. 難燃性コーン炭素繊維-1 物性及び性能 難燃性コーン炭素繊維-2

試料	主 材	材 質	結 合 材	及 び 用 量	処 理 条 件	引 張 強 度 Kg/mm ²	引 張 伸 長 率 %	内 部 欠 陥 Tan δ	耐 燃 性 400°C 時
1. a. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 80部	無処理	1.10	130	0.030 -0.040	-7.0 %
b. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 80部	炭素繊維向上剤 144-4723	3.10	410	0.045 -0.050	-8.0 %
c. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 80部	炭素繊維向上剤 144-4723	5.50	390	0.030 -0.035	-7.5 %
2. a. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 80部	炭素繊維向上剤 144-4723	3.00	430	0.030 -0.035	-4.0 %
b. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 80部	炭素繊維向上剤 144-4723	5.10	550	0.030 -0.040	-7.0 %
2-1 a. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 40部	無処理	1.20	160	0.030 -0.040	-6.5 %
b. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 40部	炭素繊維向上剤 144-4723	3.20	431	0.045 -0.050	-7.0 %
c. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 40部	炭素繊維向上剤 144-4723	3.00	430	0.030 -0.035	-4.0 %
2-2 a. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 80部	炭素繊維向上剤 144-4723	0.67	155	0.030 -0.035	-6.1 %
b. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 80部	炭素繊維向上剤 144-4723	3.25	420	0.035 -0.040	-6.5 %
c. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 80部	炭素繊維向上剤 144-4723	3.10	400	0.025 -0.030	-3.5 %
2-3 a. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 50部	炭素繊維向上剤 144-4723	4.50	420	0.035 -0.040	-6.5 %
b. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 50部	炭素繊維向上剤 144-4723	0.30	128	0.025 -0.030	-6.5 %
c. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 50部	炭素繊維向上剤 144-4723	2.20	400	0.027 -0.035	-7.0 %
3. a. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 80部	炭素繊維向上剤 144-4723	1.20	135	0.035 -0.040	-6.5 %
b. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 80部	炭素繊維向上剤 144-4723	3.00	350	0.045 -0.050	-4.0 %
c. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 80部	炭素繊維向上剤 144-4723	3.10	400	0.035 -0.040	-3.7 %
4-1 a. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 40部	炭素繊維向上剤 144-4723	0.90	120	0.030 -0.035	-6.5 %
b. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 40部	炭素繊維向上剤 144-4723	2.80	320	0.040 -0.045	-7.0 %
c. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 40部	炭素繊維向上剤 144-4723	2.60	350	0.030 -0.035	-4.0 %
4-2 a. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 80部	炭素繊維向上剤 144-4723	0.70	130	0.030 -0.035	-7.0 %
b. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 80部	炭素繊維向上剤 144-4723	2.60	330	0.032 -0.035	-7.5 %
c. 炭素繊維	短繊維	短繊維	超吸着材料	品: 80部	炭素繊維向上剤 144-4723	2.50	360	0.025 -0.030	-4.1 %

[表 2]

40

(13)

特開平5-83787

23

24

2. 難燃性コーン紙実例-2 物性及び性能 難燃性コーン紙-2

4-1 a. 芳香族ポリアミド繊維 繊維 1.50e X 3mm 糸品: 50部	超可解木材紙	無処理	0.37	130	0.030	-0.035	-7.0 %
b. 芳香族ポリアミド繊維 繊維 1.50e X 3mm 糸品: 50部	超可解木材紙	BTレジン	2.20	340	0.033	-0.040	-8.0 %
c. 芳香族ポリアミド繊維 繊維 1.50e X 3mm 糸品: 50部	超可解木材紙	BTレジン	2.10	350	0.025	-0.030	-3.5 %
5. a. 芳香族ポリアミド繊維 繊維 1.50e X 3mm 糸品: 80部	超可解木材紙	無処理	0.95	130	0.030	-0.035	-6.5 %
b. 芳香族ポリアミド繊維 繊維 1.50e X 3mm 糸品: 80部	超可解木材紙	BTレジン	3.10	330	0.040	-0.045	-7.5 %
6. a. エポキシ樹脂 繊維 2.00e X 3mm 糸品: 80部	超可解木材紙	無処理	0.70	120	0.031	-0.035	-7.0 %
b. 芳香族ポリアミド繊維 繊維 1.50e X 3mm 糸品: 80部	超可解木材紙	BTレジン	2.90	280	0.035	-0.040	-7.5 %
7. a. エポキシ樹脂 繊維 2.00e X 3mm 糸品: 80部	超可解木材紙	無処理	0.50	120	0.025	-0.030	-8.0 %
b. 芳香族ポリアミド繊維 繊維 1.50e X 3mm 糸品: 80部	超可解木材紙	BTレジン	2.70	370	0.030	-0.035	-5.0 %
8. 芳香族ポリアミド繊維 繊維 1.50e X 3mm 糸品: 80部	超可解木材紙	BTレジン	2.60	400	0.025	-0.030	-4.5 %
8-1 a. 芳香族ポリアミド繊維 繊維 1.50e X 3mm 糸品: 80部	超可解木材紙	無処理	0.55	122	0.025	-0.030	-8.0 %
b. 芳香族ポリアミド繊維 繊維 1.50e X 3mm 糸品: 80部	超可解木材紙	BTレジン	2.65	290	0.030	-0.035	-5.0 %
8-2 a. 芳香族ポリアミド繊維 繊維 1.50e X 3mm 糸品: 80部	超可解木材紙	無処理	0.60	140	0.030	-0.035	-5.0 %
b. 芳香族ポリアミド繊維 繊維 1.50e X 3mm 糸品: 80部	超可解木材紙	BTレジン	3.15	310	0.025	-0.030	-4.5 %
8-3 a. 芳香族ポリアミド繊維 繊維 1.50e X 3mm 糸品: 80部	超可解木材紙	無処理	0.45	120	0.025	-0.030	-8.0 %
b. 芳香族ポリアミド繊維 繊維 1.50e X 3mm 糸品: 80部	超可解木材紙	BTレジン	2.35	260	0.030	-0.035	-5.0 %
c. 芳香族ポリアミド繊維 繊維 1.50e X 3mm 糸品: 80部	超可解木材紙	BTレジン	2.05	320	0.025	-0.030	-4.5 %

【手続補正書】

【提出日】平成4年9月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 請求項1記載の難燃性コーン紙に難燃性

及び耐熱性がある芳香族ポリアミド、イミド化合物、有機金属高分子化合物、無機化合物、難燃性樹脂等の溶液を含浸剤として含浸させ、コーティングして更に高度な難燃性、耐熱性、耐水性、耐湿度性等の諸特性を向上させて、高強度、高弾性率、高内部損失を持たせた難燃性コーン紙とし、熱軟化点を有する繊維にあっては、その温度で熱プレスすることにより繊維紙の強度、弾性率を

(14)

特開平5-83787

向上させたことを特徴とする難燃性コーン紙。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はスピーカの如き電気音響変換器の振動板に用いられるコーン紙であって、特に難燃性を持たせた難燃性コーン紙に関する。

【0002】

【従来の技術】可燃性の高いセルロース繊維紙を難燃化させるには、成紙とした後にセルロース系繊維に少量で効果的であると言われている無機系リン酸塩の難燃剤溶液を含浸する方法が最も一般的である。しかし、この処理方法ではサイズ紙や密度の高い紙、或いは乾燥にプレスドライ方式を採用しているコーン紙等は難燃剤を含む含浸液が容易に浸透せず、自己消火性を維持することは非常に難しい。

【0003】プレスドライ法で高温乾燥しているコーン紙はハニカム構造体に近似している為、その成紙の密度は内部に比較して表面が非常に高く、難燃剤溶液を含浸しても表面しか浸透せず、内部まで均一に含浸されない。それ故、紙層内に火種が残りに完全に自己消火性にならない。またサイズが施されていればなおさら難燃剤を含む含浸液は容易に浸透しない。一般にセルロース繊維紙の難燃化に最適と言われる無機系リン酸塩化合物を含浸した紙は、脆く、強度も低く伸び少なくタフネスな性質は持たず、コーン紙にした場合、強制的に繰り返し受ける振動で破壊に至ることもある。無機リン酸塩が含浸された紙は高温多湿の環境に置かれると一部が加水分解を受け、遊離リン酸を放出して短い時間で腐食が発生したり、スピーカにとって大切なボイスコイルの銅細線を腐食させることも起こり、致命的欠陥とされる断線に至る場合もある。

【0004】スピーカ用に使用されるコーン紙は、一般の用紙、新聞紙、段ボール原紙と相違して剛度ステイフネスを重んじるため重量が重く、(100g/m²以上)、低叩解度(500cc以上CSF=タナダ標準濾水度)で密度が低い(0.5g/m³以下)、そのため剛直で、表面は粗雑であり、印刷などに適さず、紙類の中でも特異な存在である。特にコーン部とエッジ部が同一木材バルブで、しかも同一低叩解度の材料で流し分けられているフィツクストコーン(Fixed Cone)紙では、エッジ部とコーン部ではその重量、密度等が大きく相違する。代表的なフィツクストコーン紙(口径80~160mm)ではエッジ部の重量(坪量:20~50g/m²)がフリーコーン(Free Cone)紙に相当するコーン部の重量(坪量:120~160g/m²)と比較して、極度に軽く、密度が低い為にそ

の強度は弱いのが常である。この様な強度がないエッジ部に無機系のリン酸塩難燃剤の様な固形物が含浸されれば、更に脆く、強度が低下し、タフネス性(強度Kg/m²×伸び%)がなく、強制的に繰り返し応力が掛かると、即ち強制振動を受けると簡単に破壊する。

【0005】前述の如く、エッジ部は最低共振周波数F0を低くするため重量が軽いことと叩解度が低いことにより、抄紙時の脱水圧が掛からず含水率も低くなり、密度が極度に低下する。それ故、空気との接触面積もコーン部に比較して多く、多量の無機系リン酸塩難燃剤を含浸しても含浸率が低くなり難燃化は困難であった。これらの理由により難燃化されたフィツクストコーン紙は未だ現存しない。

【0006】可燃性のセルロース繊維紙を難燃剤で浸透し易く処理しても、セルロース繊維素はフロツキング性が強いので密度のバラツキが大きく、確実に均一な難燃性を有する紙にすることは非常に難しく、品質保証面から考えても非常に無理である。それよりも難燃性を有する繊維を使用して紙状マトリックスとなした方が信頼度は高い。これらの理由から製紙用難燃剤としてリン酸塩化合物を供給していた日産化学工業(商品名:ゴークット)、住友化学工業(商品名:スミセーフ)等は何れも製品の発売を中止している。

【0007】また、難燃化されたセルロース繊維紙に耐熱性を要求してもセルロース繊維の性能の範囲を出ず、短時間でも180°C前後の耐久性しかない。従って、難燃性と耐熱性を合わせ持つコーン紙は、使用する繊維素材からしてその性質を初めから具備する必要がある。この様な性質を持つ繊維として高弾性繊維の炭素繊維、ガラス繊維等を木材バルブに混抄して作られたコーン紙もあったが、何れも紙の強度低下を考慮して部分的に添加されるのみで、5~10%前後の混抄率に過ぎず、難燃性の維持は難しく、耐熱性に至っては不可能に近いのが現状である。また、繊維間相互の摩擦抵抗から発揚するスピーカ用コーン紙にとって大切な内部損失の獲得も難しい。

【0008】セルロース繊維紙に無機系のリン酸塩化合物を含浸させての難燃化は、機械的強度の劣化、腐の発生、金属への腐食等の問題点がある。一方難燃性繊維を使用して繊維紙とした場合は強度を如何にして発揚させるかと言うことが大きな課題となる。以下に難燃性繊維紙の機械的強度を上げる方法について記す。

【0009】紙状マトリックスの力学的強度はネットワークを構成する繊維の単繊維強度と、繊維間接触面積(繊維間接着強度)の総和で決まる。理論的には繊維強度が高く、繊維間接着強度も高い繊維素材があれば理想であるが、両方ともに満足するものはない。セルロース繊維は合成無機、有機繊維より繊維強度は劣るが繊維間接着強度は高い。従って、カーボン繊維並の強度に木材バルブ程の接着強度を兼ね備えた繊維素材があれば優れ

(15)

特開平5-83787

た機械的強度を持つ耐熱紙と成り得る。単繊維強度が強く、切断面がなければ、即ち繊維の長さが長ければ強く、接触面積が多くなって、密度が高くなれば強い紙状マトリックスとなる。従って、強い紙状マトリックスを得るには抄造可能な限りまでカット繊維の繊維長を長くし、比表面積が大きいフィブリル化繊維物質や、或いはミルド状の短い繊維を配合してでも繊維間接触面積を増やして密度を上げ、水の表面張力を働かせてウエツプ(Web = 繊維と水の複合体) 強度を上げ、乾燥強度をも強くさせることである。

【0010】実際にはセルロース繊維以外の化学繊維では、繊維長が長いと紙状マトリックスの密度は低下するので、これら繊維の間にフィブリル化繊維、或いは繊維を機械的に粉碎して微細化したミルド繊維を充填して、密度を上げる方法が採られる。この他に樹脂エマルジョン、ゴムラテックス等の接着性物質を添加して接着する方法もある。紙状マトリックス内部損失($\tan \delta$)は繊維間接触面積に比例して大きくなり、使用している繊維の化学構造や、結晶間のズリ速度(周波数)等にも影響され、音質的には常温で0.02以上必要である。セルロース系木材パルプでネットワークを構成する紙は、繊維表面に極性の強い水酸基(-OH)を有し、接触時に繊維間に強い水素結合を形成し、更に強いネットワークを形成する。ネットワークの強度を上げる効率の良いあげ方は、高い強度を持つ繊維や接着性能のみを持つ添加剤よりは繊維形状と接着機能を併せ持つ、繊維状結合材が有利なことは、上記理論から明白なことである。

【0011】芳香族ポリアミド、イミド系繊維、ポリベンツイミダゾール繊維、有機含硫黄繊維、フェノール繊維或いは他の難燃化汎用繊維(レイヨン、ビニロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン等の難燃化繊維)を繊維長0.5~10.0mmにカットして、これを水中で分散させてスラリー状にして抄造しても、決して強い紙は得られず、単独では実用上の成紙とはならない。これは木材パルプと比較して、比表面積が0.24m²/g以下と少なく、その表面に極性の強い水酸基を持たず、水素結合が成立しないからである。

【0012】従って、成紙とするには繊維間をより強く結合させる結合剤が必要である。一般的には、この様な比表面積の少ない合成繊維で紙状物質(不織布も含む)を抄造する時に、繊維状結合材として広く使用されているのが水酸基を多く含む熱水再活性型ポリビニールアルコール繊維(この場合は鹸化度の低いポリアルコール繊維)で、これを2~3mmに切断したカット繊維を合成繊維に加えて繊維状結合材とする。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、水酸基を多く含む熱水再活性型ポリビニールアルコール繊維を2~3mmに切断したカット繊維を合成繊維に加えて繊維状結合材として多く使用されているが、抄紙後の乾燥

方法にプレスドライ方式を採用しているコーン紙乾燥工程では抄紙後の含水率や乾燥温度によっては金型に対する汚染性が強く、また最適強度の発揚条件がウエツプの含水率とプレス乾燥温度(金型温度)の条件で決まり、その範囲も非常に狭く、管理が現状のコーン紙生産管理より難しく、量産性は困難である。

【0014】本発明はこのような点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、難燃性と耐熱性を有し、耐湿度性と耐水性を持ち、更に、高強度、高弾性率、高内部損失を有し、量産性に優れた難燃性コーン紙を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明の難燃性コーン紙は、難燃性と耐熱性を有する芳香族ポリアミド、イミド系繊維、有機含硫黄繊維、ポリベンツイミダゾール繊維、フェノール繊維或いは他の難燃化汎用繊維の短繊維類を主体繊維とし、これに繊維状結合材としての芳香族ポリアミド繊維を微細にフィブリル化したバルブ状のフィブリット繊維、或いは機械的に粉碎したミルド繊維と木材パルプを超叩解した超叩解木材パルプ等の結合繊維を添加して抄造した、難燃性と耐熱性を有し、耐湿度性と耐水性を持ち、更に、高強度、高弾性率、高内部損失を有することに特徴を有している。

【0016】また、上記目的を達成するために本発明の難燃性コーン紙は、上記難燃性コーン紙に難燃性及び耐熱性がある芳香族ポリアミド、イミド化合物、有機金属高分子化合物、無機化合物、難燃性樹脂等の溶液を含浸剤として含浸させ、コーティングして更に高度な難燃性、耐熱性、耐水性、耐湿度性等の諸特性を向上させて、高強度、高弾性率、高内部損失を持たせた難燃性コーン紙とし、熱軟化点を有する繊維にあっては、その温度で熱プレスすることにより繊維紙の強度、弾性率を向上させたことに特徴を有している。

【0017】

【作用】高弾性率、高強度、耐熱性、限界酸素指数の高い難燃性等の物理化学性質に優れている芳香族ポリアミド、イミド系繊維、ポリベンツイミダゾール繊維、有機含硫黄繊維、フェノール繊維或いは難燃化汎用繊維(レイヨン、ビニロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン等の難燃化繊維)を抄造可能な繊維長0.5~7.0mmにカットし、これに繊維接触面積の増大と繊維間充填率の向上の為に、フィブリル化繊維やミルド繊維を加えて、密度を上げてウエツプ強度を上昇させ、更に繊維間接着強度を上げる為に繊維状結合材である超叩解木材パルプを0.5~30%添加することにより、強いウエツプ強度と乾燥強度を実現し、重量(坪量g/m²)が軽くても強い強度を持つ繊維紙を得ることができる。

【0018】特に芳香族ポリアミド繊維でもメタ系の繊

(16)

特開平5-83787

維はバラ系の繊維に比較して弾性率は低く、伸びが大きいのでしなやかであり、ウエツブ形成性（コンソリデーション性）が良く、カット繊維とフィブリル化繊維（フィブリット繊維）とを組み合わせると薄くて強い繊維紙が抄造できる。メタ系繊維の強度は強く、伸びが大きいので成紙としても、その繊維性質は繊維紙にも反映されてしなやかとなりタフネスな紙となる。前記のようにエツジ部の薄いフィツクスドコーン紙（Fixed Cone）も抄造可能となり、薄くて強く、伸びのあるエツジ部となり、繰り返し応力にも耐え、耐入力性が増す。特に伸びは木材パルプ紙の1%より大きく約4%以上ある。このような性質はセルロース繊維を難燃剤に含浸したものは得られ難い。

【0019】

【実施例】繊維紙の繊維間接着強度や弾性率を更に向上させる為に、次の様な方法もとられる。

1. 繊維紙を難燃性と接着性を併せもつ、有機芳香族ポリアミド、イミド化合物、有機金属高分子化合物、無機化合物（珪酸塩化合物）、難燃性樹脂（難燃剤）等の溶液で含浸或いはコーティングする。これによって耐熱性、難燃性、耐水性、耐湿度性等の諸特性も同時に向上する。

2. 難燃化繊維であっても軟化点を有する繊維もあり、例えばメタ系芳香族ポリアミド繊維紙またはこの繊維を一部含む繊維紙は、繊維自体に350～400℃前後*

*に軟化点があるので、この温度でプレス圧着すると密度が向上して繊維紙強度は高くなる。ポリエチレンテレフタレート繊維は220℃、ポリプロピレン繊維は160℃等に軟化点がある。

3. メタ系芳香族ポリアミド繊維紙は、繊維自体が強極性有機溶剤（ジメチルホルムアミド=DMF、テトラヒドロフラン=THF、ジメチルアセトアミド=DMAc）によって膨潤し、可塑性するので、この溶剤を含浸して、揮発しない内に熱プレスすると繊維間接触面積が増大し、強度は一段と向上する。

【0020】次に本発明で使用された繊維素材や含浸剤について説明する。○内は限界酸素指数（LOI=Limit Oxygen Index）で製造会社のカタログ値である。尚、セルロース繊維のLOIは16～18であり難燃性、即ち自己消火性と言われる数値（UL94規格V=0以上）は25以上である。従って、LOI 25以上の繊維を使用して繊維紙を抄紙すれば難燃性繊維紙になりうる。

【0021】カット繊維

長繊維の繊維束（糸）を集束剤で固定し、回転刃で1～7mmに切断する。これを化繊紙の基本的繊維とする。一般に集束剤にはポリビニルアルコール（PVA）が使用されているので、抄紙に際しては水との濡れを良くする為に界面活性剤、消泡剤等を添加する。

【0022】

（限界酸素指数／軟化点℃）

製造会社及び商品名

繊維名	製造会社及び商品名
a. 芳香族ポリアミド繊維 バラ系	Dupont東レKevlar「ケブラー29,49,149」(29)
	住友化学「トワロン」(29)
メタ系	Dupont東レ「ノーメックス」(31)
	帝人「コーネックス」(33/350)
	ユニチカ「アビエール」(33/350)
b. 芳香族ポリエーテルアミド繊維	帝人「テクノーラ」(25)
c. 芳香族ポリエーテルイミド繊維	帝人「PBI」(47/340)
d. ポリベンツイミダゾール繊維	帝人「テンジンPBI」(42)
e. 芳香族ポリアミドイミド繊維	ローヌブーラン「ケルメル」(32)
f. ホリバラフエニレンベンツビスチアゾール繊維	USA Air Force ()
g. ポリエーテルサルフォン繊維	()
h. ポリフエニレンサルフォン繊維	帝人「PPS」(35/285)
i. フェノール繊維	群栄化学「カキノール」(31)
j. ポリエーテルエーテルケトン繊維	帝人「PEEK」(35/335)
k. 芳香族ポリイミド繊維	宇部興産「 」()
l. 難燃化レイヨン繊維	大和紡「難燃レイヨン」(32)
m. 難燃化ビニロン繊維	クラレ「PBX」(35)
n. 難燃化ポリエチレンテレフタレート繊維	帝人「難燃化テトロン」(32/220)
o. 難燃化ポリプロピレン繊維	チツソ「チツソポリプロ」(30/160)

窒素、硫黄等を含む繊維は耐熱性、難燃性であるが、従来からある汎用繊維に難燃剤を混練りして難燃化した繊維も多く存在する。何れも製紙用としては一般的でな

い。

【0023】ミルド状繊維とフィブリル化繊維

ミルド繊維は長繊維、短繊維、カット繊維等の繊維端材

(17)

特開平5-83787

や織物の端材を機械的に粉碎し、粉末状（ミルド状）に微細にする。繊維紙を抄造する時にカット繊維1～7mmのみでは含水率が低く繊維間に水の表面張力が働かずウエツプ強度は低い。その為抄紙網より転写も出来ない。ミルド繊維やフィブリル化繊維はカット繊維の充填剤として添加し、ウエツプの密度と含水率を上げて繊維間に水の表面張力を働かせてウエツプ強度を上げる。その割合はカット繊維に対して20～50%であり、これ以上多いと強度低下を起こす。当然ウエツプ強度は乾燥強度にも影響し、向上する。

【0024】フィブリル化繊維は、繊維素材を有機溶剤に溶解させ、これを非溶媒中に高速ジェット噴射すると、微細にフィブリル化され、比表面積を拡大させることができる。非溶媒の種類によって比表面積をさらに拡大できる。この方法はDupont社の「ノーメックス」によって開発されたもので、「Fibril」と言う商品名で市販され、以降フィブリット繊維と呼ばれている。これを前記ミルド繊維と同様な方法で使用し、繊維紙の密度を高めることが出来る。ミルド繊維と比較して比表面積が大きいので繊維紙の強度の向上に効果的である。

【0025】

a. 芳香族ポリアミド系ミルド繊維

製造会社	商品名
Dupont東レKevlar	「ケブラーバルブ」
帝人	「テクノーラバルブ」

b. フィブリル化繊維（フィブリット化繊維）

製造会社	商品名
帝人	「コーネックスバルブ」
ユニチカ	「アビエールバルブ」
Dupont	「Fibril 101, 102」

【0026】超叩解木材バルブ

化合物名	製造会社及び商品名
1. 芳香族ポリアミド化合物	ユニチカ「アビエールワニス」
2. 芳香族ポリイミド化合物	東レ「トレニーズ」、Dupont「バイル」、三菱ガス化学「BTレジン」
3. 芳香族ポリアミドイミド化合物	日立化成「HI-400」、住友電工「スミサーム」、アムコ「アムコAI-10」
4. 芳香族ポリエステルイミド化合物	住友電工「スミサームF-555」、大日精化「テレベック」
5. 芳香族ポリエステルアミドイミド化合物	ウエステイングハウス「オメガ」
6. 芳香族ポリヒダトイン化合物	住友バイエル「レジサームPH-10」
7. 芳香族ベンゾイミダゾール化合物	
8. 芳香族ポリベンゾチアゾール化合物	
9. 芳香族ポリピロメリット酸イミド化合物	
10. シリコンポリイミド化合物	信越化学「IKR-651」
11. ポリパラベン酸化合物	東燃「ソルラック」

【0030】b. 有機金属高分子化合物

有機金属化合物は主鎖結合に珪素が入り、これに炭素、窒素、チタン、ホウ素元素が結合された構造物で、高温になると有機的物質はなくなり、金属成分が多くなりセ

* 湿潤状態(Wet)の木材バルブを、径が相違する2つのシリンドラーの間隙に高い圧力で押し込み、互いに回転させて叩解し、更に数回この工程を繰り返すと、繊維軸に沿ってサブミクロンまで超叩解されその比表面積は200m²/gにも達する。この大きい比表面積(10.0m²/g以上)を持った超叩解木材バルブを合成繊維の短繊維類(カット繊維、ミルド繊維、フィブリル化繊維)に添加すると、繊維状結合材として働き、高い強度を持つウエツプを形成し、繊維紙の強度の向上になる。また比表面積が大きいことから、水中にあっては分散剤の働きもし、密度の高い無機繊維類や浮力の少ない繊維の沈降防止に役立つ。

【0027】耐熱性、難燃性含浸剤としては、下記の難燃性と耐熱性を有する樹脂、化合物を各々の溶剤に溶解して、コーン紙を含浸、コーティングすることにより、耐熱性、難燃性及び耐水性、耐湿度性等の諸性質を高性に改善できる。

【0028】a. 芳香族ポリアミド、イミド化合物
プレス乾燥後のコーン紙を下記の樹脂溶液に含浸し、ポリアミック酸型をする化合物は高温で硬化を行う。代表的な品名と製造会社を記す。何れも難燃性を有し、耐熱性はポリイミド系が最も高く、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエステルイミドの順になる。

【0029】

製造会社及び商品名
ユニチカ「アビエールワニス」
東レ「トレニーズ」、Dupont「バイル」、三菱ガス化学「BTレジン」
日立化成「HI-400」、住友電工「スミサーム」、アムコ「アムコAI-10」
住友電工「スミサームF-555」、大日精化「テレベック」
ウエステイングハウス「オメガ」
住友バイエル「レジサームPH-10」
信越化学「IKR-651」
東燃「ソルラック」

ラミックス化(金属酸化物)されて、耐熱性と難燃性を与える。

【0031】

(18)

特開平5-83787

化合物名	主鎖構造	製造会社及び商品名
1. 有機珪素化合物		
a. ポリシラン	-Si-Si-	シリコーンオイル、シリコーンゴム、 シリコーンワニス 各社
b. ポリカルボシラン	-Si-C-	日本カーボン「ニカロコート」
c. 金属アルコキシド化合物類 $M(OR)_4$ 、 $M=Ti, Si, Zr, Zn$. $R=-C_6H_5$ 、 H_2 、 H		
Si- $(OC_2H_5)_4$ 、Ti- $(OC_2H_5)_4$ 等のRとCの少ない化合物は空気中 で加水分解して、非晶質のセラミックス SiO_2 、 TiO_2 になり、耐熱性は400 °C以上となる。日本合成ゴム、触媒化成、日本ソーダ		
2. 有機含ホウ素、珪素化合物		
ボロシロキサン	-B-O-Si-	昭和電線電纜「ボロシロキサン」
3. 有機含チタン、珪素化合物		
ポリチタノカルボシラン	-Ti-Si-O-C-	宇部興産「チタノコート」
4. 有機含窒素、珪素化合物		
ポリシラザン	-N-Si(R)-	東燃「ポリシラザン」
5. 有機含アルミ、珪素化合物		
ポリアルミノキサン	-Al-O-	住友化学
6. 有機フッ素化合物		
	-N=P(OR) ₂ -	出光石油化学、大日精化
7. オルガノソル		
a. アルミナソル		各社
b. シリカソル		各社
【0032】c. 無機化合物		
珪酸塩化合物		
ナトリウム、カリウム、リチウム塩、 $(Na, K, Li)_2 SiO_3$ 一級試薬		
特に珪酸リチウム塩 ($Li_2 SiO_3$ 、 $Li_2 O/SiO_2 = 7.2 \sim 7.8$ モル比) は含浸後、乾燥したものは、再び水に溶解 することはなく耐水性、耐湿度性が向上し、1000°C まで加熱減量がない。		
【0033】d. 難燃性樹脂 (難燃剤)		
超叩解木材パルプに難燃性と耐熱性を与えたが、前記の 芳香族ポリアミド、イミド系樹脂、有機金属高分子化合物、 無機化合物 (珪酸塩化合物) 等の化合物に比較して耐熱性は若干劣る。		
【0034】		
1. フェノール樹脂及びその変性樹脂		
レゾール型	住友ベークライト「PR-14170S」、昭和 高分子「BRL-120」	
ノボラック型	群衆化学	
アクリル変性型	群衆化学レジトップ「PL-4962」	
ウレタン変性型	大日本インキ化学	
桐油変性型	群衆化学レジトップ「PL-4962」	
2. 有機ハロゲン化合物		
臭素化合物	デカブロモジフェニルオキシド (DBDO)、テトラジフェニルメタン(TBA)	
塩素化合物	塩素化ポリプロ、塩素化ポリエチ、塩 素化ゴム	
塩素化リン化合物		
3. リン化合物		
		無機リン化合物 ポリリン酸アンモニウム、リン酸アン モニウム
		有機リン酸エステル化合物 トリクレジルフオスフェイ ト、テトラキスヒドロキシフオスフオニウム塩類 (セル ロース反応型) ヒドロキシルフオスフオニウム塩化合物 類 (セルロース反応型)
		【0035】本発明のコーン紙は難燃性 (限界酸素指数 25以上)、耐熱性を有する芳香族ポリアミド、イミド系 繊維、ポリベンツイミダゾール繊維、有機含硫黄繊維、 フェノール繊維或いは他の難燃化汎用繊維 (レイヨン、 ビニロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレ ン繊維の難燃化繊維) 等を0.5~10mm程度に切断 した短繊維に、繊維状結合材として芳香族ポリアミド繊 維の比表面積を増大させる為に、一度有機溶剤に溶解 し、これを非溶剤中に一気にジェット噴射して製造した ファイブリル化繊維 (即ち、ファイブリット繊維、比表面積 4.0 m ² /g以上) と、木材パルプを機械的に超叩解し て比表面積を10.0 m ² /g以上に増大させた超叩解 木材パルプ (マイクロファイバー) 等の繊維状結合材を 添加して、繊維間接触面積の増大を計りネットワークの 強度を上昇させ、高強度で高伸度のタフネスな繊維紙コ ーン紙とする。これにより難燃性を有し、耐熱性があり、 しかも耐湿度性と耐水性に優れ、更に比表面積の大き い繊維状結合材の添加することによる繊維間摩擦抵抗 の顕著な増大によって、高い内部損失を有するコーン紙 となすものである。
		【0036】従来にあっては不可能なフィックスドコー ン(Fixed Cone)紙も高強度でタフネス性がある為に可能

(19)

特開平5-83787

である。更に必要あらば、耐熱性、難燃性、耐水性、耐湿度性等の諸性質を向上させる為に、芳香族ポリアミド、イミド化合物、有機金属高分子化合物、無機化合物（珪酸塩化合物）、難燃性有機化合物等の溶液に含浸することも出来る。

【0037】上記繊維類の表面は水との濡れ性が劣り、そのまま水中に投入しても水と馴染まず、水面に浮き出たままだったり、繊維表面に空気泡が付着し易い為に、攪拌が進行すると共に殆どの繊維は水面近くに集まってしまふ。これを防止する為に、界面活性剤、消泡剤を各100PPM程度添加して均一なスラリーとする。これを抄紙することによって均一な繊維紙となす。超叩解木材パルプの添加により低下した耐湿、耐水性を製紙用薬剤類で向上させている。

【0038】

1. 物性測定法

引張強度 : 引張試験機での破壊強度から算出

引張弾性率 : 引張試験機の応力歪曲線 (SS-Curve)

の0.25%モジュラスより算出

内部損失 : 捻れ自由減衰型粘弾性試験機より測定算出

*

a. 上記の繊維素材としては次のものが用いられる。

メタ系芳香族ポリアミド繊維 短繊維 3mm×1.5De 80部 重量部

(帝人 コーネックス繊維 3mm×1.5De、

ユニチカ アビエール繊維 3mm×1.5De)

メタ系芳香族ポリアミド繊維 フィブリル化繊維 20部

(帝人「コーネックスパルプ」フィブリル化繊維

またはユニチカ「アビエールパルプ」フィブリル化繊維)

超叩解木材パルプ (マイクロファイバー) 10部

b. 製紙用薬剤としては次のものが用いられる。

湿潤強度向上剤 (エポキシポリアミド樹脂) 1.5部

サイズ (ダイマー酸エステル) 0.5部

アニオン系界面活性剤 100PPM

シリコーン系消泡剤 100PPM

中性 PH: 6.5

c. 得られる物性及び性能は次の通りである。

別紙の表1及び表2「1,2 難燃性コーン紙実施例-1,2物性及び性能 難燃性コーン紙-2」に示す。

d. 難燃性試験の結果

試験法 JIS D 1201「自動車内装有機材の難燃性試験法」による。

標線まで達せず、自己消火性である。

【0041】〔実施例2〕パラ系芳香族ポリアミド繊維 ケブラー29,49,149(Dupont東レ Kevlar)の短繊維 (カット繊維長0.5~10.0mm、繊維径1.5De)と機械的に粉砕したミルド繊維ケブラーパルプに繊維状結合材として、

a. 上記の繊維素材としては次のものが用いられる。

a-1

パラ系芳香族ポリアミド繊維 短繊維 ケブラー149 3mm×1.5De 40部

パラ系芳香族ポリアミド繊維 ミルド繊維 ケブラーパルプ 40部

* JIS K-7213

耐熱性 : 400°C+2時間後の減量で評価

2. 難燃性試験方法

JIS D 1201「自動車内装有機材の燃焼性試験法」による。

【0039】〔実施例1〕メタ系芳香族ポリアミド繊維のコーネックス (帝人繊維 繊維径1.5De)を3mmにカットし、繊維状結合材として同じメタ系芳香族ポリアミド繊維をフィブリル化した繊維を0.5~50%加え、更に、木材パルプを超叩解した超叩解木材パルプ (マイクロファイバー)を0.5~30%添加し、水で希釈して3%のスラリーとし、離解機で10分間攪拌して完全に離解する。これに湿潤時の強度低下防止に湿潤強度向上剤を製紙用薬剤と共に所定量加え、通常の抄紙機でコーン紙形状に抄造し、プレス乾燥してスピーカ用コーン紙とする。上記実施例で得られた振動板を金型温度350~400°Cに設定した型に入れ、圧力1~10Kg/mm²のプレス圧で成形するとメタ系芳香族繊維は軟化し、繊維間強度は向上して強い繊維紙になる。

【0040】

木材パルプを超叩解した超叩解木材パルプ (マイクロファイバー)を0.5~30%添加し、必要とあればメタ系芳香族ポリアミド繊維のフィブリル化繊維をも0.5~50%添加し、これに水を加えてパルプ濃度3%とし、離解機で均一なパルプスラリーとする。これに製紙用薬剤を所定量添加し、通常の抄紙機で抄紙し、プレス乾燥してスピーカ用コーン紙とする。実施例1に比較して、単繊維強度や弾性率が優れている為に、更に、弾性率、剛度が向上し、難燃性と耐熱性に優れる。

【0042】

(20)

特開平5-83787

メタ系芳香族ポリアミド繊維	ファイブリル化繊維	20部
(帝人「コーネックスバルブ」ファイブリル化繊維 またはユニチカ「アビエールバルブ」ファイブリル化繊維)		
超叩解木材バルブ (マイクロファイバー)		10部
a-2		
パラ系芳香族ポリアミド繊維	短繊維 ケブラー149 3mm×1.5De	80部
メタ系芳香族ポリアミド繊維	ファイブリル化繊維	20部
(帝人「コーネックスバルブ」ファイブリル化繊維 またはユニチカ「アビエールバルブ」ファイブリル化繊維)		
超叩解木材バルブ (マイクロファイバー)		10部
a-3		
パラ系芳香族ポリアミド繊維	短繊維 ケブラー149 3mm×1.5De	50部
パラ系芳香族ポリアミド繊維	ミルド繊維 ケブラーバルブ	50部
超叩解木材バルブ (マイクロファイバー)		10部

【0043】

b. 製紙用薬剤としては次のものが用いられる。

実施例1と同じ

c. 得られる物性及び性能は次の通りである。

実施例1と同じ

d. 難燃性試験の結果

試験法 JIS D 1201「自動車内装有機材の難燃性試験法」による。

標線まで達せず、自己消火性である。

【0044】〔実施例3〕ポリベンツイミダゾール繊維*

a. 上記の繊維素材としては次のものが用いられる。

ポリベンツイミダゾール繊維 短繊維 PBI 3mm×1.5De 80部

メタ系芳香族ポリアミド繊維 ファイブリル化繊維 20部

(帝人「コーネックスバルブ」ファイブリル化繊維

またはユニチカ「アビエールバルブ」ファイブリル化繊維)

超叩解木材バルブ (マイクロファイバー) 10部

b. 製紙用薬剤としては次のものが用いられる。

実施例1と同じ

c. 得られる物性及び性能は次の通りである。

実施例1と同じ

d. 難燃性試験の結果

試験法 JIS D 1201「自動車内装有機材の難燃性試験法」による。

標線まで達せず、自己消火性である。

【0046】〔実施例4〕パラ系芳香族ポリエーテルアミド繊維、テクノーラ (帝人) を3mmに切断した短繊維 (1.5De) 及び、機械的に粉碎したミルド繊維 (平均

a. 上記の繊維素材としては次のものが用いられる。

a-1

パラ系芳香族ポリエーテルアミド繊維 短繊維 テクノーラ 3mm×1.5De 40部

パラ系芳香族ポリエーテルアミド繊維 ミルド繊維 テクノーラバルブ 40部

メタ系芳香族ポリアミド繊維 ファイブリル化繊維 20部

(帝人「コーネックスバルブ」ファイブリル化繊維

またはユニチカ「アビエールバルブ」ファイブリル化繊維)

超叩解木材バルブ (マイクロファイバー) 10部

a-2

* (帝人 PBI繊維) を3mmにカットした短繊維に繊維状結合材としてメタ系芳香族繊維のファイブリル化繊維を0.5~50%加え、更に、木材バルブを超叩解した超叩解木材バルブ (マイクロファイバー) を0.5~30%添加し、これに所定の薬剤を加えてスラリーとし、通常の抄紙機で抄紙し、プレス乾燥してコーン紙とする。実施例1、2に比較して、難燃性がより高く、耐熱性もバラ、メタ系芳香族ポリアミド繊維紙より優れる。

【0045】

繊維長0.5~0.7mm) テクノーラバルブに繊維状結合材として、超叩解木材バルブ (マイクロファイバー) を0.5~30%添加し、必要あればメタ系芳香族ポリアミド繊維のファイブリル化繊維を0.5~50%加え、攪拌により均一なスラリーにし、これに製紙用薬剤を所定量添加して、通常の抄紙機で抄紙し、プレス乾燥した、難燃性で耐熱性があり、耐温度性、耐水性を備え、高強度、高弾性率で高内部損失を有する優れたスピーカ用コーン紙を得ることができる。

【0047】

(21)

特開平5-83787

バラ系芳香族ポリエーテルアミド繊維 短繊維 テクノール 3mm×1.5De 80部
 メタ系芳香族ポリアミド繊維 ファイブリル化繊維 20部

(帝人「コーネックスパルプ」ファイブリル化繊維
 またはユニチカ「アビエールパルプ」ファイブリル化繊維)

超叩解木材パルプ (マイクロファイバー) 10部

a-3

バラ系芳香族ポリエーテルアミド繊維 短繊維 テクノール 3mm×1.5De 50部

バラ系芳香族ポリエーテルアミド繊維 ミルド繊維 テクノールパルプ 50部

超叩解木材パルプ (マイクロファイバー) 10部

【0048】

b. 製紙用薬剤としては次のものが用いられる。

実施例1と同じ

c. 得られる物性及び性能は次の通りである。

実施例1と同じ

d. 難燃性試験の結果

試験法 JIS D 1201「自動車内装有機材の難燃性試験法」による。

標線まで達せず、自己消火性である。

【0049】〔実施例5〕芳香族ポリエーテルイミド繊維* 【0050】

a. 上記の繊維素材としては次のものが用いられる。

芳香族ポリエーテルイミド繊維 短繊維 PEI 3mm×1.5De 80部

メタ系芳香族ポリアミド繊維 ファイブリル化繊維 20部

(帝人「コーネックスパルプ」ファイブリル化繊維

またはユニチカ「アビエールパルプ」ファイブリル化繊維)

超叩解木材パルプ (マイクロファイバー) 10部

b. 製紙用薬剤としては次のものが用いられる。

実施例1と同じ

c. 得られる物性及び性能は次の通りである。

実施例1と同じ

d. 難燃性試験の結果

試験法 JIS D 1201「自動車内装有機材の難燃性試験法」による。

標線まで達せず、自己消火性である。

【0051】〔実施例6〕フェノール繊維カイノール 【0052】

(群栄化学)を3mmに切断した短繊維 (1.5De) に繊維※

a. 上記の繊維素材としては次のものが用いられる。

フェノール繊維 短繊維 カイノール 3mm×1.5De 80部

メタ系芳香族ポリアミド繊維 ファイブリル化繊維 20部

(帝人「コーネックスパルプ」ファイブリル化繊維

またはユニチカ「アビエールパルプ」ファイブリル化繊維)

超叩解木材パルプ (マイクロファイバー) 10部

b. 製紙用薬剤としては次のものが用いられる。

実施例1と同じ

c. 得られる物性及び性能は次の通りである。

実施例1と同じ

d. 難燃性試験の結果

試験法 JIS D 1201「自動車内装有機材の難燃性試験法」による。標線まで達せず、自己消火性である。

【0053】〔実施例7〕有機含硫黄繊維ポリフェニレ

* 繊維PEI (帝人)を3mmに切断した短繊維 (1.5De) に繊維状結合材として、メタ系芳香族ポリアミド繊維のファイブリル化繊維を0.5~50%加え、更に、超叩解木材パルプ (マイクロファイバー)を0.5~30%添加し、攪拌により均一なスラリーにし、これに製紙用薬剤を所定量添加して、通常の抄紙機で抄紙し、プレス乾燥した、難燃性で耐熱性があり、耐湿度性、耐水性を備え、高強度、高弾性率で高内部損失を有する優れたスピーカ用コーン紙を得ることができる。

※ 繊維結合材として、メタ系芳香族ポリアミド繊維のファイブリル化繊維を0.5~50%加え、更に、超叩解木材パルプ (マイクロファイバー)を0.5~30%添加し、攪拌により均一なスラリーにし、これに製紙用薬剤を所定量添加して、通常の抄紙機で抄紙し、プレス乾燥した、難燃性で耐熱性があり、耐湿度性、耐水性を備え、高強度、高弾性率で高内部損失を有する優れたスピーカ用コーン紙を得ることができる。

ンサルファイド繊維PPS (帝人)を3mmに切断した短繊維 (2.0De) に繊維状結合材として、メタ系芳香族ポリアミド繊維のファイブリル化繊維を0.5~50%加え、更に、超叩解木材パルプ (マイクロファイバー)を0.5~30%添加し、攪拌により均一なスラリーにし、これに製紙用薬剤を所定量添加して、通常の抄紙機で抄紙し、プレス乾燥した、難燃性で耐熱性があり、耐湿度性、耐水性を備え、高強度、高弾性率で高内部損失を有する優れたスピーカ用コーン紙を得ることができ

(22)

特開平5-83787

る。

【0054】

a. 上記の繊維素材としては次のものが用いられる。

ポリフェニレンサルファイド繊維 短繊維 PPS繊維 3mm×2.0De 80部

メタ系芳香族ポリアミド繊維 フィブリル化繊維 20部

(帝人「コーネックスバルブ」フィブリル化繊維

またはユニチカ「アビエールバルブ」フィブリル化繊維)

超叩解木材バルブ (マイクロファイバー) 10部

b. 製紙用薬剤としては次のものが用いられる。

実施例1と同じ

c. 得られる物性及び性能は次の通りである。

実施例1と同じ

d. 難燃性試験の結果

試験法 JIS D 1201「自動車内装有機材の難燃性試験法」による。

標線まで達せず、自己消火性である。

【0055】〔実施例8〕難燃化汎用繊維である難燃化レイヨン繊維、難燃化ビニロン主体繊維 (高酸化度繊維の難燃化)、難燃化ポリエチレンテレフタレート (PET) *

a. 上記の繊維素材としては次のものが用いられる。

a-1

難燃化レイヨン繊維 短繊維 3mm×1.5De 80部

大和紡「難燃化レイヨン」

メタ系芳香族ポリアミド繊維 フィブリル化繊維 20部

(帝人「コーネックスバルブ」フィブリル化繊維

またはユニチカ「アビエールバルブ」フィブリル化繊維)

超叩解木材バルブ (マイクロファイバー) 10部

a-2

難燃化ビニロン繊維 短繊維 3mm×1.5De 80部

クラレ「PBX」

メタ系芳香族ポリアミド繊維 フィブリル化繊維 20部

(帝人「コーネックスバルブ」フィブリル化繊維

またはユニチカ「アビエールバルブ」フィブリル化繊維)

超叩解木材バルブ (マイクロファイバー) 10部

a-3

難燃化PET繊維 短繊維 3mm×1.5De 80部

帝人 (難燃化テトロン)

メタ系芳香族ポリアミド繊維 フィブリル化繊維 20部

(帝人「コーネックスバルブ」フィブリル化繊維

またはユニチカ「アビエールバルブ」フィブリル化繊維)

超叩解木材バルブ (マイクロファイバー) 10部

【0057】

b. 製紙用薬剤としては次のものが用いられる。

実施例1と同じ

c. 得られる物性及び性能は次の通りである。

実施例1と同じ

d. 難燃性試験の結果

試験法 JIS D 1201「自動車内装有機材の難

1. 芳香族ポリアミド、イミド系化合物

芳香族ポリアミド樹脂

芳香族ポリアミドイミド樹脂

燃性試験法」による。

標線まで達せず、自己消火性である。

【0058】〔実施例9〕上記実施例1～8で得られたコーン紙に下記の溶液物質を含浸することにより、更に、各種の性能を上げることが出来る。

【0059】

難燃性 耐熱性 高強度 高弾性率

" " " "

(23)

特開平5-83787

芳香族ポリエステルイミド樹脂	"	"	"	"
芳香族ポリエステルアミドイミド樹脂	"	"	"	"
芳香族ポリイミド樹脂	"	"	"	"
芳香族ポリヒダトイン化合物	"	"	"	"
芳香族ベンゾイミダゾール化合物	"	"	"	"
芳香族ポリベンゾチアゾール化合物	"	"	"	"
芳香族ポリピロメリット酸イミド化合物	"	"	"	"
シリコーンイミド化合物	"	"	"	"
ポリパラバン酸化合物	"	"	"	"

【0060】

2. 有機金属高分子化合物

有機珪素化合物	耐熱性	難燃性	高弾性率
有機含ホウ、珪素化合物	"	"	"
有機含チタン、珪素化合物	"	"	"
有機含アルミノキサン化合物	"	"	"
有機フオスファゼン化合物	"	"	"
オルガノゾル アルミナゾル	"	"	"
シリカゾル	"	"	"

【0061】

3. 無機化合物

珪酸アルカリ金属塩			
(ナトリウム、カリウム、リチウム塩)	耐熱性	難燃性	高弾性率
ポリアルミノキサン	"	"	"
オルガノゾル アルミナゾル	"	"	"
オルガノゾル シリカゾル	"	"	"

特にリチウム珪酸塩は耐水性、耐候性に優れる。

【0062】

【発明の効果】 以上のように本発明によれば、芳香族ポリアミド、イミド系繊維、有機含硫黄繊維、ポリベンツイミダゾール繊維、フェノール繊維或いは他の難燃化汎用繊維の短繊維類を主体繊維として、芳香族ポリアミド繊維のフィブリル化繊維やミルド繊維と超叩解木材パルプを繊維状結合材として添加し、抄造し、プレス乾燥させてコーン紙としたので、高弾性率、高内部損失等の物性に優れ、かつ難燃性、耐熱性、耐湿度性、耐水性を有

する量産性に優れた難燃性コーン紙を得ることができる。

【0063】 更に、上記のものに、特性改善のために芳香族ポリアミド、イミド化合物、有機金属高分子化合物、無機化合物、難燃性樹脂化合物等の溶液を含浸させたので、高弾性率、高内部損失等の物性に優れ、かつ難燃性、耐熱性、耐湿度性、耐水性を有する量産性に優れた難燃性コーン紙を得ることができる。